

SCIENTIFIC LIBRARY

MAR 25 1963

U. S. PATENT OFFICE

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND KL. 12i 39

DEUTSCHES PATENTAMT

INTERNAT. KL. C.01b



AUSLEGESCHRIFT 1 142 159

K 41302 IV a/12i

ANMELDETAG: 27. JULI 1960

BESANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 10. JANUAR 1963

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung niederer Titanchloride aus Titanetrachlorid unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Nach den bisher bekanntgewordenen Verfahren unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel kann man zwar die reinen Subhalogenide erhalten, doch arbeiten diese Verfahren alle diskontinuierlich, und es lassen sich in der Regel nur Mengen von einigen Gramm oder bestenfalls Kilogramm herstellen. Bei einem dieser Verfahren wird beispielsweise ein Gemisch von  $TiCl_4$  und  $H_2$  durch ein glühendes Rohr geleitet und anschließend an einer indirekt gekühlten Fläche rasch abgeschreckt. Will man dieses Verfahren zur Herstellung größerer Mengen heranziehen, so ergibt sich eine ganze Reihe von Schwierigkeiten.

Einmal werden durch das bei der Reduktion in der technischen Durchführung bei  $600^\circ C$  und darüber entstehende Chlorwasserstoffgas alle Gefäßmaterialien angegriffen. Weiterhin ist die zur Abschreckung verwendete gekühlte Fläche mit einer Schicht des Reaktionsproduktes bedeckt, die wärmeisolierend wirkt und daher die Abschreckung weiterer Reaktionsgase beeinträchtigt.

Bei anderen Verfahren wird ein Gemisch von  $TiCl_4$  und  $H_2$  durch eine elektrische Entladungsvorrichtung geleitet und anschließend abgekühlt. Hierbei treten ähnliche Schwierigkeiten hinsichtlich der Auswahl des Gefäßmaterials und der Abschreckung des Reaktionsgutes auf. Außerdem ist es bekanntermaßen schwierig, eine elektrische Entladung auf eine beliebige Leistung auszuweiten und eine große Apparatur zu entwickeln.

Man hat auch bereits ein Gemisch von  $H_2$  und  $TiCl_4$  im Lichtbogen reduziert. Dabei treten jedoch, wie leicht verständlich, große Schwierigkeiten im Hinblick auf das Material des Elektrodenmantels und der Gefäßwände auf.

Alle diese Nachteile der geschilderten Verfahren werden überwunden, wenn man auf hohe Temperaturen vorerhitzten Wasserstoff in einer auf verhältnismäßig niedrigen Temperatur gehaltenen Mischvorrichtung, z. B. einer Düse, mit  $TiCl_4$  vermischt, wobei dieses durch den anwesenden Wasserstoff reduziert wird, und das erhaltene Reaktionsgemisch an einer bewegten, gekühlten Fläche abgeschreckt, die über eine feststehende Abstreifvorrichtung laufend gesäubert wird. Dabei erhält man in guter Ausbeute ein Gemisch von niederen Halogeniden des Titans

## Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung niederer Titanchloride

Anmelder:

Knapsack-Griesheim Aktiengesellschaft,  
Knapsack bei Köln

Dr. Heinz Harnisch, Köln-Klettenberg,  
Dr. Artur Mehne, Effren bei Köln,  
und Dr. Franz Rodis, Knapsack bei Köln,  
sind als Erfinder genannt worden

2

von sehr großer Reinheit. Die Temperaturen, auf denen die Mischdüse gehalten wird, bewegen sich dabei zwischen dem Siedepunkt des  $TiCl_4$  und unterhalb etwa  $500^\circ C$ , vorzugsweise bei  $200^\circ C$ .

Der Wasserstoff muß dabei auf Temperaturen von über  $1000^\circ C$ , vorzugsweise auf über  $2500^\circ C$ , vorerhitzt werden, um eine wirtschaftlich tragbare Ausbeute zu erzielen. Die Erhitzung des Wasserstoffs erfolgt dabei zweckmäßigerweise auf elektrischem Wege, z. B. in einem Lichtbogen, da eine indirekte Erhitzung von Wasserstoff auf Temperaturen von  $1000^\circ C$  und darüber in einem Wärmeaustauscher wegen der Durchlässigkeit der Gefäßwände für Wasserstoff erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Erhitzt man den Wasserstoff im elektrischen Lichtbogen, so wird in der Regel eine so hohe Temperatur erzeugt, daß zumindest ein Teil des Wasserstoffs in Form von Atomen vorliegt. Mit besonderem Erfolg läßt sich hierfür eine Lichtbogenanordnung verwenden, wie sie in den Unterlagen des deutschen Gebrauchsmusters 1 781 880 beschrieben ist.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es notwendig, die Reaktionsteilnehmer in der Gasphase möglichst rasch zu vermischen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man den erhitzten Wasserstoff durch einen Kanal mit kreisförmigem Querschnitt strömen läßt und das durch Erhitzen über den Siedepunkt gasförmige  $TiCl_4$  durch einen in diesem Kanal befindlichen Ringschlitze annähernd senkrecht zu dem Kanal zuführt. Es ist vorteilhaft, das  $TiCl_4$  unter einem gewissen Druck zu verdampfen, so daß der  $TiCl_4$ -Dampf mit einer verhältnismäßig

1 142 159

3

hohen Geschwindigkeit dem vorerhitzten Wasserstoff zugeführt wird. Man kann auch, um die Austrittsgeschwindigkeit des  $TiCl_4$ -Dampfes zu erhöhen, noch Wasserstoffgas zumischen. Es ist jedoch auch möglich, das  $TiCl_4$  bzw.  $TiCl_4 : H_2$ -Gemisch tangential in einen von heißem  $H_2$  durchströmten Kanal mit kreisförmigem Querschnitt einzuführen. Auf jeden Fall ist es wichtig, die beiden Reaktionspartner möglichst rasch miteinander zu vermischen.

Anschließend werden die Reaktionsgase auf eine bewegte, gekühlte Fläche geleitet und an dieser abgeschreckt. Diese bewegte, gekühlte Fläche wird durch eine Abstreifvorrichtung, z. B. ein feststehendes Messer oder eine Bürste, von dem als lockeren Belag abgeschiedenen Reaktionsprodukt gereinigt, so daß die ankommenden Reaktionsgase immer eine saubere Fläche vorfinden, wodurch — insbesondere auch durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des im Überschuß verwendeten Wasserstoffs — eine sehr intensive Abschreckung erfolgt. Die Reaktionsprodukte werden in einem Behälter unter Inertgas aufgefangen.

Bei den bisher bekannten Verfahren wird in der Regel die Abschreckung durch Einspritzen kalter Flüssigkeiten bewirkt. Bei der Abschreckung sehr heißer Gase ist es dabei erforderlich, eine thermisch beständige Flüssigkeit zu verwenden, die außerdem auch nicht mit den Reaktionsprodukten reagieren darf. Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es jedoch nicht möglich, eine solche Flüssigkeit zu finden, da einerseits stabile Flüssigkeiten, wie insbesondere  $H_2O$ , sich mit dem Reaktionsprodukt umsetzen und andererseits die gegenüber dem Reaktionsprodukt indifferenten Flüssigkeiten, wie etwa organische Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Dekalin), von den heißen Reaktionsgasen teilweise unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt werden, so daß auf diesem Wege kein reines Reaktionsprodukt erhalten werden kann. Außerdem ist es sehr schwierig, so empfindliche Substanzen wie die niederen Titanchloride aus einer solchen Abschreckungsflüssigkeit abzutrennen.

Weiterhin ist eine Apparatur, die mit einem im Kreis geführten Quenchmittel arbeitet, komplizierter als die zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens verwendete Apparatur, bei der alle zu einem solchen Quenchkreislauf gehörenden Zuhörteile (Pumpe, Wärmeaustauscher, Vorratsbehälter) entfallen. Ferner geht beim Quenchverfahren der aufgenommene Wärmehalt der abzuschreckenden Gase verloren, während beim erfindungsgemäßen Verfahren unter Umständen eine Wiedergewinnung der Energie z. B. in Form von heißem Wasser oder auch Dampf möglich ist.

Die bewegte, gekühlte Fläche muß sich innerhalb eines von der Außenatmosphäre abgeschlossenen Gehäuses befinden, da die angestrebten Reaktionsprodukte auch schon mit Spuren von Sauerstoff oder Wasserdampf reagieren würden. Auch die Ausgangsstoffe  $H_2$  und  $TiCl_4$  müssen frei von  $O_2$ ,  $N_2$  und anderen Verunreinigungen sein, wenn man ein reines Reaktionsprodukt erhalten will. Wird die Temperatur der gekühlten Fläche zu tief gehalten, so absorbieren die abgeschiedenen Reaktionsprodukte nicht umgesetztes  $TiCl_4$ . Es ist also vorteilhaft, die Temperatur so hoch zu halten, daß eine solche Absorption weitgehend vermieden wird. So genügt es beispielsweise, bei der Herstellung niederer

4

Titanhalogenide das Kühlmittel, beispielsweise Wasser, mit welchem die bewegte Fläche gekühlt wird, auf Temperaturen von 50 bis 300°C, vorzugsweise 50 bis 100°C, zu halten, um ein Endprodukt mit einem  $TiCl_4$ -Gehalt unter etwa 2% zu erzielen.

Weiterhin ist es erforderlich, den Wasserstoff über die sich aus der Reaktionsgleichung ergebende stöchiometrische Menge hinaus im Überschuß anzuwenden. Bei Versuchen hat sich ein 1,2- bis 20facher, vorzugsweise 10- bis 15facher Überschuß an  $H_2$  als vorteilhaft erwiesen.

Wählt man das Molverhältnis von  $H_2 : TiCl_4$  kleiner als etwa 5, so erhält man im allgemeinen neben nicht umgesetztem  $TiCl_4$  nahezu ausschließlich  $TiCl_3$ . Vergrößert man dieses Verhältnis, so treten in dem erhaltenen  $TiCl_3$  wachsende Mengen an  $TiCl_2$  als Reaktionsprodukt auf.

Die Raum- und Zeitausbeute ist größer als 0,15 kg/l · h, und das Reaktionsprodukt fällt in Form eines feinteiligen pyrophoren Pulvers an, das an der Luft unter Aufglühen und Ausstoßen weißer Nebel oxydiert.

Die abgestreiften Reaktionsprodukte werden in einem unter dem Gehäuse der Kühlwalze befindlichen Behälter unter Inertgas aufgefangen. Die abströmenden Gase enthalten neben nicht umgesetztem  $TiCl_4$  noch Reaktionsprodukte in Form von Staub, und zwar ist im Abgas noch ein erheblicher Teil an niederen Titanhalogeniden enthalten. Sie werden durch eine Trockengasreinigung aus dem Abgas entfernt. Dabei ist es wiederum erforderlich, die Wände der Staubentfernungsvorrichtung auf solchen Temperaturen zu halten, die eine Kondensation von nicht umgesetztem  $TiCl_4$  verhindern. Diese Temperaturen sind vom in der Apparatur herrschenden Partialdruck des  $TiCl_4$  abhängig und sollen etwa 5 bis 100°C oberhalb des den jeweiligen Betriebsbedingungen entsprechenden Taupunktes des  $TiCl_4$  liegen. Die Staubabscheidung kann beispielsweise durch Zykclone, Prallabscheider oder Beruhigungsgefäße erfolgen.

Aus den staubfreien Abgasen wird in bekannter Weise das nicht umgesetzte  $TiCl_4$  durch Abkühlen abgetrennt und kann anschließend dem Prozeß wieder zugeführt werden. Die Abkühlung kann beispielsweise in zwei Stufen erfolgen, in einer ersten, oberhalb des Schmelzpunktes vom  $TiCl_4$  (–23°C) arbeitenden Flüssigkeitskondensationsstufe und in einer zweiten, unterhalb des Schmelzpunktes betriebenen Festkondensationsstufe. Der im Überschuß angewandte Wasserstoff enthält danach nur noch Chlorwasserstoff, der daraus beispielsweise durch Absorption mit Hilfe einer entsprechenden Vorrichtung entfernt wird, so daß der Wasserstoff anschließend getrocknet und erneut zur Reduktion herangezogen werden kann.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Substanzen sind sehr rein. So kann man z. B. bei der Reduktion von  $TiCl_4$  Produkte gewinnen, die zu über 99,8% aus Titan und Chlor bestehen. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn man das Verfahren als Vorstufe für die Gewinnung von Titanmetall durchführen will.

In den Zeichnungen sind Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch im Schnitt dargestellt, und zwar zeigt

Fig. 1 die Seitenansicht einer Vorrichtung, bei welcher die bewegte und gekühlte Fläche die Form

ein  
de  
de  
un  
im  
ze  
wi  
un  
In  
in  
Ti  
ge  
sit  
Di  
Al  
W  
be  
ni  
W  
vo  
sp  
vo  
Di  
off  
cit  
un  
un  
fe  
Gi  
ge  
16  
St  
be  
cit  
Al  
Al  
se  
m  
ge  
Al  
ro  
st  
st  
ke  
fa  
W  
Q  
Ti  
K  
st  
zu  
fa  
st  
fr  
du  
ni  
ve  
sc

I 142 159

5

eines Zylinders besitzt, im Schnitt nach Linie I-I der Fig. 2,

Fig. 2 die Vorrichtung im Schnitt nach Linie II-II der Fig. 1,

Fig. 3 eine Vorrichtung, bei welcher die bewegte und gekühlte Fläche die Form eines Kegels besitzt, im Längsschnitt.

Eine technische Ausführungsform der Vorrichtung zeigen die Fig. 1 und 2.

Bei 13 in den Brenner eingeführter Wasserstoff wird beim Durchtritt durch den zwischen Kathode 4 und Anode 5 brennenden Lichtbogen hochoerhitzt. In der Mischdüse 6 wird dem erhitzten, teilweise in Atome aufgespaltenen Wasserstoff gasförmiges Titantrichlorid, das durch die Leitung 14 eingeführt wird, zugemischt. Brenner und Mischdüse 6 sitzen in einer Ausnehmung des Gehäusedeckels 3. Die Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe treffen auf die bewegte, gekühlte Walze 1. Gegen das dem Brenner am nächsten befindliche Segment der Walze 1 wird durch ein mit Lötlern versehenes Rohr 7, das sich in der Walzenachse befindet, von innen ein Kühlmittel von etwa 50 bis 300°C, z. B. Wasser oder Öl, gespritzt. Die untere Hälfte der Walze 1 ist mit dem vom oberen Teil kommenden Kühlmittel angefüllt. Der Überschuss verläßt die Walze 1 durch einen offenen Zylinder bei 9. Die Kühlwalze 1 wird von einem Gehäuse 2 umgeben, das ein Kühlmantel 10 umschließt. Die an der Oberfläche der Walze 1 und an der Innenwand des Gehäuses 2 haftenden festen Reaktionsprodukte werden durch ein am Gehäuse befestigtes Messer 17 und ein drehbar gelagertes Messer 16 entfernt. Das bewegliche Messer 16 kann durch eine Kurbel 15 oder einen an ihrer Stelle befindlichen anderen mechanischen Antrieb betätigt werden. Die Reaktionsprodukte fallen in ein Auffanggefäß 19. Die Abgase verlassen die Apparatur durch die Leitung 18, um durch weitere Abscheidungsapparate, z. B. Zykclone, Prallabscheider, geführt zu werden.

Eine weitere Ausführung des Verfahrens kann mit der durch Fig. 3 angegebenen Apparatur durchgeführt werden. Hier erfolgt die Abschreckung und Abscheidung der Reaktionsprodukte an einem rotierenden Kegel, dessen Spitze dem Verdüsungstrahl zugewandt ist. Die sonstigen Apparateile sind den in Fig. 1 angegebenen analog und bedürfen keiner besonderen Erklärung.

Weitere Ausführungsformen des vorliegenden Verfahrens bestehen auch darin, daß man den erhitzten Wasserstoff durch einen Kanal mit kreisförmigem Querschnitt strömen läßt und das  $TiCl_4$  oder  $TiCl_4 : H_2$ -Gemisch entweder durch einen in diesen Kanal 20 einmündenden Ringschlitz 21 dem Wasserstoff etwa senkrecht zu dessen Strömungsrichtung zuführt oder diesem Kanal 20 tangential zuführt.

Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens können aus den in bekannter Weise von staubförmigen Reaktionsprodukten und  $HCl$  befreiten Abgasen, Titantrichlorid und Wasserstoff dem Umsetzungsprozeß von neuem zugeführt werden, nachdem man sie in ebenfalls bekannter Weise voneinander getrennt hat.

#### Beispiel 1

4750 Gewichtsteile  $TiCl_4$  wurden bei einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit des flüssigen

6

$TiCl_4$  in dem Verdampfer von 9,5 kg/h in gasförmigem Zustand gemäß der Reaktionsgleichung



mit 2,25 Nm<sup>3</sup> im Lichtbogen erhitztem Wasserstoff zur Reaktion gebracht. Dies entspricht gemäß Gleichung (1) einem 8fachen Überschuß an Wasserstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug 4,5 Nm<sup>3</sup>/h. Die Temperatur der Mischdüse wurde durch Luftkühlung auf 150°C gehalten. Die im Lichtbogen zur Erhitzung des Wasserstoffs zugeführte Energie betrug 22 kWh (135 Amp., 325 Volt in 30 Minuten). Es wurden 2320 Gewichtsteile reines  $TiCl_3$  gefunden.

Ausbeute: 60% (auf das eingesetzte  $TiCl_4$  bezogen).

#### Beispiel 2

3340 Gewichtsteile  $TiCl_4$  wurden verdampft (Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Substanz in den Verdampfer 6,68 kg/h) und 2,25 Nm<sup>3</sup> im Lichtbogen erhitztem Wasserstoff zugeführt. Dies entspricht gemäß Gleichung (1) einem 11,4fachen Überschuß. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug 4,5 Nm<sup>3</sup>/h. Die zur Erhitzung des Wasserstoffs dem Lichtbogen zugeführte Energiemenge betrug 25 kWh (145 Amp., 345 Volt in 30 Minuten). Es fiel ein Gemisch von 1810 Gewichtsteilen niederen Titanhalogeniden (6%  $TiCl_3$  + 94%  $TiCl_2$ ) an.

Ausbeute: 67,5%.

#### Beispiel 3

5900 Gewichtsteile  $TiCl_4$  flossen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5,9 kg/h in den Verdampfer und wurden im Gaszustand mit 4,5 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff umgesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug 4,5 Nm<sup>3</sup>/h. Die angewandte Menge entspricht nach Gleichung (1) einem 13fachen Überschuß. Die zur Erhitzung des Wasserstoffs dem Lichtbogen zugeführte Energiemenge betrug 48 kWh (150 Amp., 320 Volt in 60 Minuten). Es wurde ein Gemisch von 3020 Gewichtsteilen niederen Titanhalogeniden (7%  $TiCl_3$  + 93%  $TiCl_2$ ) gefunden.

Ausbeute: 64,5%.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung niedriger Titanchloride durch Reduktion von Titantrichlorid mit einem Überschuß an Wasserstoff in der Gasphase und Abschrecken der Reaktionsprodukte an einer gekühlten Fläche, dadurch gekennzeichnet, daß man den auf Temperaturen von über 1000°C vorerhitzten Wasserstoff innerhalb einer auf Temperaturen zwischen dem Siedepunkt des Titantrichlorids und etwa 500°C, vorzugsweise 200°C, gehaltenen Mischzone rasch und innig mit dem Titantrichlorid vermischt und reagieren läßt, worauf die Reaktionsprodukte auf die auf 50 bis 300°C, vorzugsweise 50 bis 100°C, gekühlte Fläche auftreffen, die in bekannter Weise bewegt und laufend von den sich auf ihr niederschlagenden Reaktionsprodukten befreit wird, und das letztere anschließend unter Inertgas aufgefangen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung des Wasserstoffs

1 142 159

7

mit Hilfe einer Lichtbogenanordnung vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Titanetrachlorid vor Eintritt in die Mischvorrichtung zusätzlich Wasserstoff zugesetzt wird.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 3, bestehend aus einem mit Abgasleitung und Entnahmeeinrichtung versehenen geschlossenen Gehäuse, in welchem ein mit Abstreifvorrichtungen versehener kühlbarer Hohlkörper um seine Achse drehbar angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß sich über einer Ausnehmung des Deckels (3) im Gehäuse (2) eine Lichtbogenanordnung mit einer nachgeschalteten Mischvorrichtung (6), vorzugsweise einer Düse, zur Vermischung des  $TiCl_4$  mit dem im Lichtbogen hocherhitzten Wasserstoffstrom befindet und daß der Hohlkörper innen ein mit Löchern oder Düsen versehenes Zuleitungsrohr (7) für Kühlmittel, ferner ein Abflußrohr (9) enthält, wobei die Abstreifvorrichtung aus einem in bekannter Weise mit

8

dem Gehäuse (2) fest verbundenen Messer (17) und einem durch eine Kurbel (15) drehbaren Messer (16) besteht.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kanal (20) für den erhitzten Wasserstoff vorgesehen ist, dem ein Ringschlitz (21) für die Zuführung des  $TiCl_4$  zugeordnet ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung für das  $TiCl_4$  tangential in den Kanal (20) mündet.

7. Vorrichtung nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlfläche (1) die Form eines Kegels besitzt, dessen Spitze dem Verdünnungsstrahl zugewandt ist (Fig. 3).

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 886 446;

deutsche Auslegeschriften Nr. 1 008 266, 1 072 975;

USA.-Patentschrift Nr. 859 750;

»Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft«, 42. Jahrgang, 1909, S. 3200 bis 3218.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNG EN BLATT 1

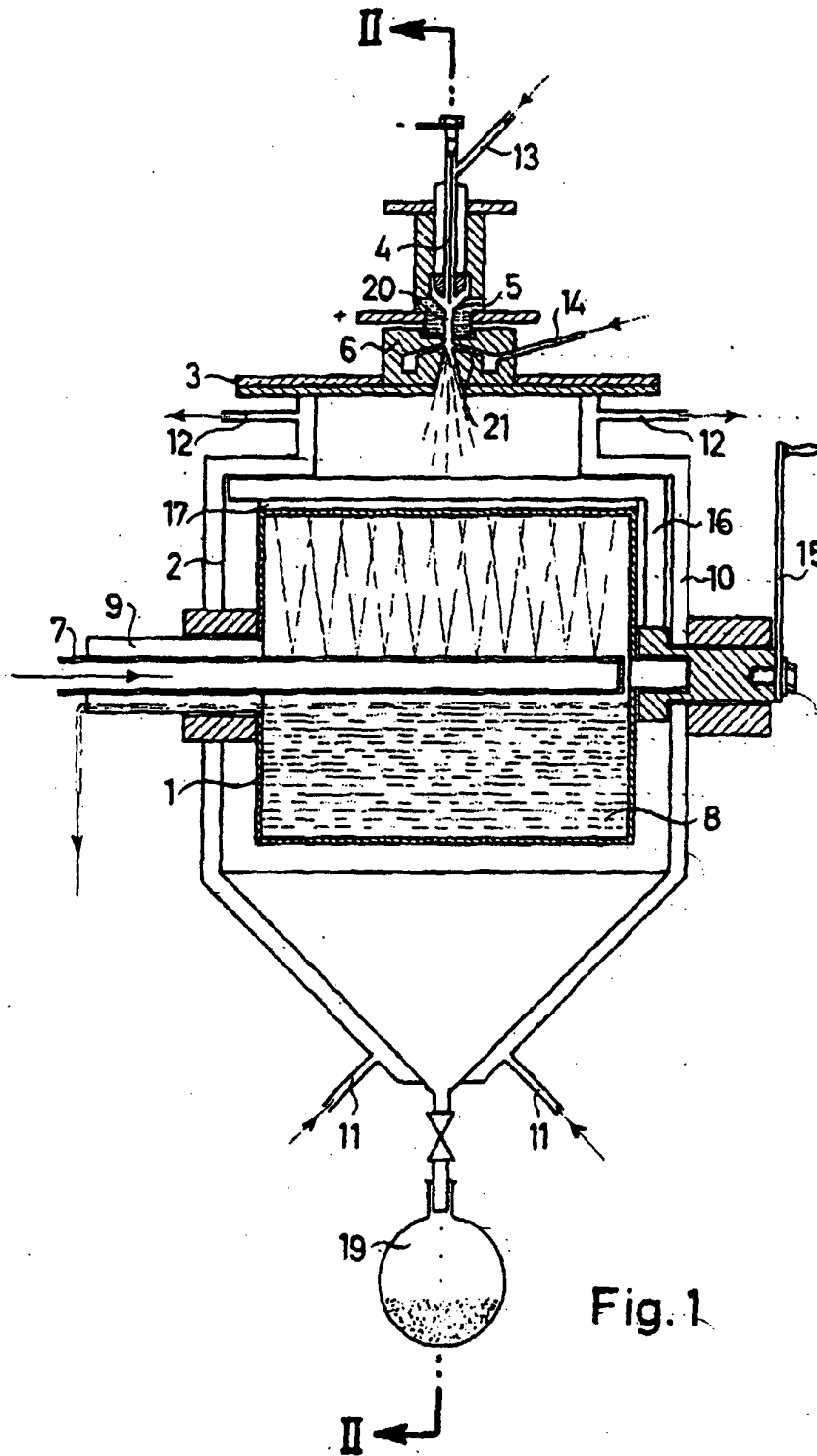
AUSGABETAG: 10. JANUAR 1963

DAS 1142159

KL 12i 39

INTERNAT. KL. C 01b

ZEICHNUNG



59

ZEICHNUNGEN BLATT 1

AUSGABETAG: 10. JANUAR 1963

DAS 1142159

KL. 12i 39

INTERNAT. KL. C 01b

11b

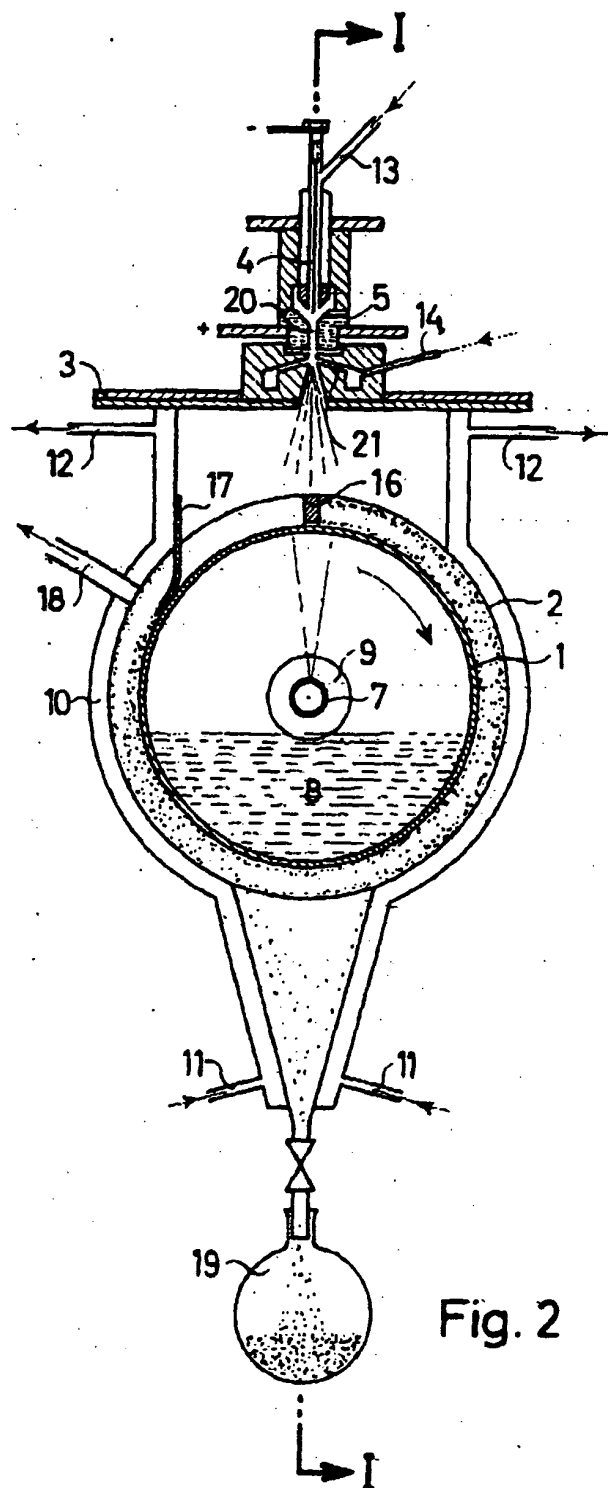


Fig. 2

59

ZEICHNUNGEN BLATT I

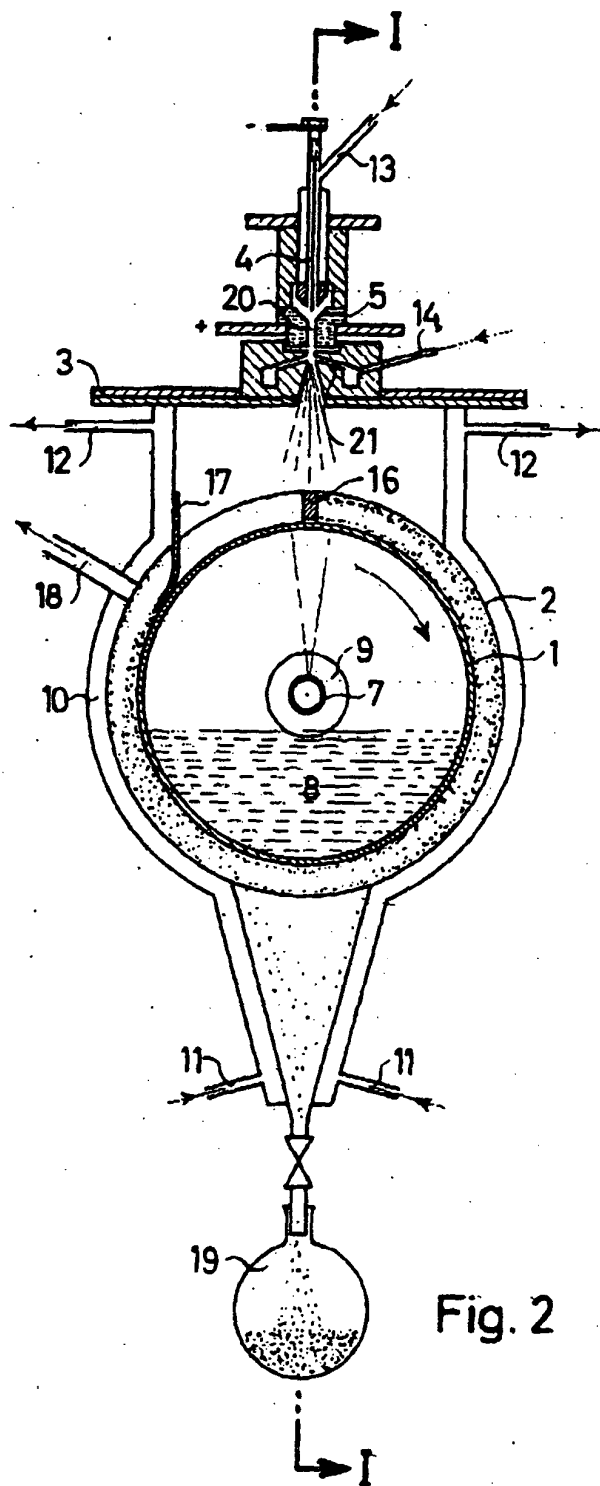
AUSGABETAG: 10. JANUAR 1963

DAS 1142159

KL. 12i 39

INTERNAT. KL. C 01b

11b



ZEICHNUNGEN BLATT 1

AUSGABETAG: 10. JANUAR 1963

DAS 1142159

KL. I21 39

INTERNAT. KL. C 01b

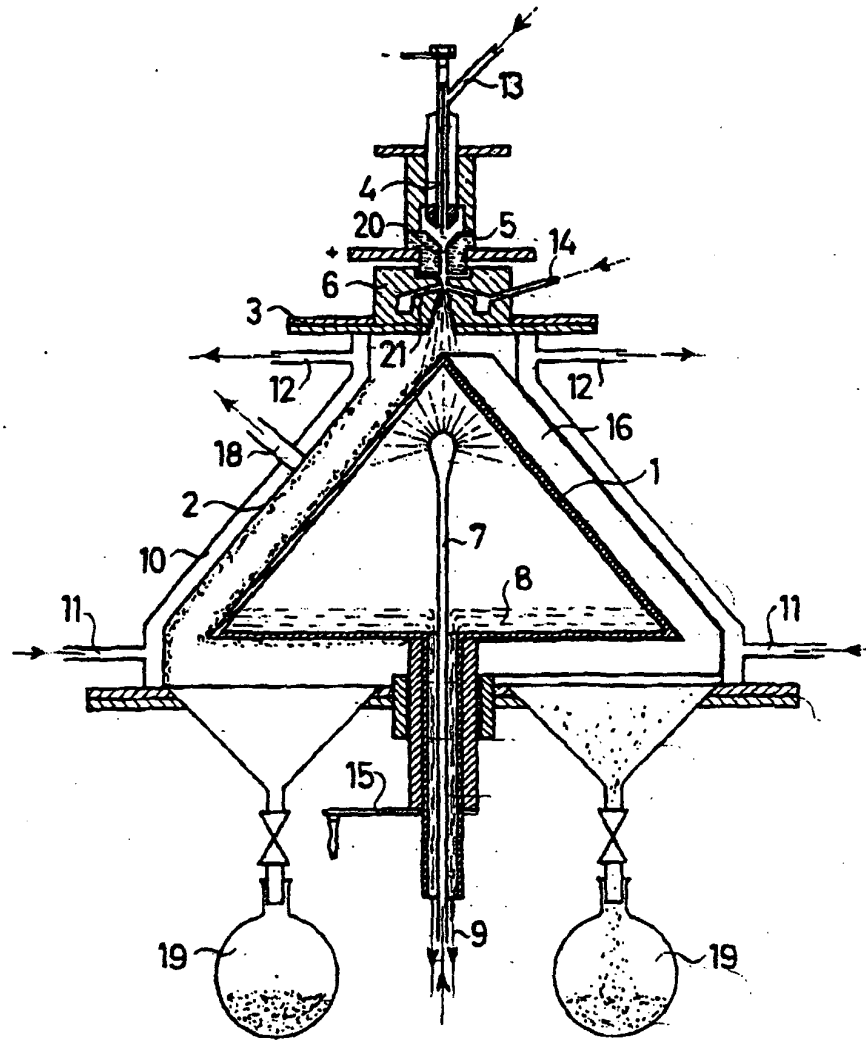


Fig. 3